

特許庁 明細書 第1回の特許 出願番号 1976年11月11日第26,100号
 1976年11月11日第26,100号
 1976年11月11日第26,100号

日本国特許庁
 公開特許公報

特許願
 特許庁長官 閣下
 昭和57年6月9日

1. 発明の名称
 ナントロン
 難燃化されたプラスチック系組成物

2. 発明者
 居 所 フランス国リヨン ジエーム、リュ ドュ
 ドクトール レパテル 35
 氏 名 ジャックリーヌ、セルニイ (ほか1名)

3. 特許出願人
 住 所 フランス国パリ市 ジエーム、アブニユ
 モンテニユ 22
 名 称 ローヌ、プーラン、アンデュスドリー
 (代表者) ギユイ、ルコルディエ
 国 籍 フランス国 (ほか1名)

4. 代理人
 住 所 〒100 東京都千代田区大手町1-112番1号
 新大手町ビル 3F 331
 電 話 (211) 3-6511 (代表)
 氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓 (ほか3名)

51 067544

①特開昭 51-150553
 ④公開日 昭51. (1976)12.24
 ②特願昭 51-67544
 ②出願日 昭57. (1976) 6. 9
 審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号 7016 48
 6023 48 7016 48
 6023 48
 6746 48

⑤日本分類	⑤Int. Cl?
25(1)A261.4	C08K 9/10
25(1)A262	C08K 3/02
25(1)D3	C08K 3/22
25(1)C111	C08L 23/00
25(1)C311	C08L 25/00
	C08L 67/00

明 細 書

1. 発明の名称
 難燃化されたプラスチック系組成物

2. 特許請求の範囲
 (1) 90℃以上の融点または軟化点をもちかつ
 2,000より大きい平均分子量をもつポリマーの
 中にカプセル化された、200μより小さい平均
 直径をもつ粒子の形態の赤燐を、プラスチック
 に対して重量で0.1乃至20%含有することを特
 徴とする、赤燐で以て難燃化された、成形物品製造
 用を特に意図したプラスチックをベースとする
 組成物。
 (2) 銅、亜鉛、銀、鉄、アンチモン、マグネシウ
 ム、バナジウム、錫またはタタンの酸化物から成
 る群から選ばれる金属酸化物を、被覆された膜に
 対して重量で100%までをさらに含有することを
 特徴とする、特許請求の範囲(1)による組成物。
 (3) 赤燐粒子のカプセル化を意図したポリマーが、
 ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、
 ポリオレフィン、アクリル酸またはアクリル酸塩

から誘導されるポリマー、ポリ四弗化エチレン、
 シリコン、ポリイミド、アミド、フェノール樹脂
 またはポリイミド、から成る群から選ばれるこ
 とを特徴とする、特許請求の範囲(1)または(2)によ
 る組成物。
 (4) 炭を吸収するポリマー量が赤燐に対して重量
 で5%と80%との間にあることを特徴とする、
 特許請求の範囲(1)による組成物。
 (5) ガラス繊維で以て補強されることを特徴とす
 る、特許請求の範囲(1)乃至(4)の何れかによる組成
 物。
 (6) カオリンまたはタルクのような不活性充填剤
 を含むことを特徴とする、特許請求の範囲(1)乃至
 (4)の何れかによる組成物。

3. 発明の詳細な説明
 ジャックリーヌ、セルニイ夫人及びギルバート・セル
 ニ氏がその発明に参加した本発明はカプセル化さ
 れた赤燐によつて難燃化されたプラスチックを
 ベースとする組成物に関するものである。
 多数の特許に於てプラスチックを難燃化する

ための赤燐の使用について扱われており、赤燐は実際に極めて良好な難燃性がある。ある一定の活性に対して、例えばハロゲン誘導体よりもはるかに少ない量の燐を使用すればよい。

さらに、赤燐の使用はより良好な機械的性質をもたらし、それを混入したプラスチックの電気的性質を妨害しない。

しかし、この応用は汚染による面腐さ及び十分な安全性を以てこの材料を使用する困難性によって制約を受ける。事実、実用上すべてのポリマー中に存在する痕跡量のホスフィン、これらポリマーを使用するのに必要とされる熱的作用によつて、ホスフィンの形成をもたらす、これは極めて毒性であり空气中に於て自然発火する。

ドイツ特許第2,508,104号に於ては、赤燐によつて難燃化されかつ周辺温度での貯蔵中にホスフィンのあらゆる発生を防止するために金属酸化物を含有する熱可塑性樹脂組成物が特許請求されている。

ベルギー特許第817,020号に於ては、赤燐

と窒素有機化合物との混合物で以て難燃化され火焰に出会うときに燃焼するポリオレフィン組成物が170℃乃至230℃で用いられるときには、ホスフィンの発生がおこることが示されている。この発生を減らすために、上記特許ではアミドスルホン酸、パラフィン油またはシリコン油、並びにペンタエリスリトール、をベースとする安定剤の使用が特許請求されている。

プラスチックが成型物品製造を目的とする場合に特に、ホスフィン発生が全くない状態で組成物を使用することを可能とする簡単な方法を見出すことが必要であつた。

成型物品製造用を特に目的とした、赤燐で以て難燃化されたプラスチック基体組成物が見出されたのであり、その特徴とするところは、その組成物は、融点または軟化点が90℃以上でありかつ平均分子量が2,000以上であるポリマーの中にカプセル化された平均直径200μ以下の粒子の形態にある赤燐を、プラスチックに対して重量で0.1乃至20%含有することである。

極めて多くのプラスチックがますます難燃化傾向となる成型物品製造用に特に用い得る組成物のためのベースとして役立つ。

熱可塑性プラスチックの中では、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピエチレン及びエチレン-プロピレンコポリマーのようなポリオレフィン類；ポリ塩化ビニル及び塩化ビニルコポリマーのようなポリビニル化合物；ポリステレン及びアクリロニトリル-メタクリレン-スチレンコポリマー；ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアゼラマイド)、ポリ(ヘキサメチレンジカンジアミン)、ポリカプロラクタム、ポリ(ヘキサメチレンセバカマイド)、ポリラウリルラクタム、及びポリウンデカンアミド、のようなポリアミド類；ポリ(エチレングリコールテレフタレート)あるいはポリ(ブタレングリコールテレフタレート)のような飽和ポリエステル；ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリ(メチルメタアクリレート)のようなポリアクリル化合物；並びに、セルロースエステル；

ポリウレタン；及びポリアミド-イミドがあげられる。

熱硬化性樹脂の中では、フェノール樹脂、アミノ樹脂、及び不飽和ポリエステルがあげられる。

各種弾性体も本発明により難燃化でき、例えば天然ゴムまたは合成ゴム、シリコン及びポリウレタンである。

プラスチックをベースとする組成物はまた例えばガラス繊維のような補強剤、例えば自己潤滑用充填剤のような成型物品へ特定性質を付与することを意図する充填剤、あるいは例えばカオリンまたはタルクのような不活性充填剤、を含むことができる。

例えば着色防止剤、熱安定剤または光安定剤、染料または顔料のような数多くの助剤もこの組成物の中に入れることもできる。

赤燐はすべて着色している同素体変種であると理解されるべきであり、これらは赤燐の名のもとに市販され、かつ安定剤として金属酸化物を3%まで含むことができる。

赤燐は通常は、200℃以下好ましくは100℃より小さい平均粒径のものである。

これらの粒子は、難燃化組成物の成型温度に於て隣接粒子の被覆層の劣化が最小となるように選ばれるポリマーの中にカプセル化される。

本文記載に於ては、被覆用として考えるポリマーはフィルム形成性でなければならず、換言すれば隣接粒子表面で連続フィルムを形成せねばならないということが仮定される。

被覆用ポリマーの選択は難燃化されるべきプラスチック材料の性質とその成型温度とによつて導かれる。

成型温度という用語は与えられたプラスチックの加工に適した温度または温度水準へ応用する。この温度はプラスチックの性質と変換技術に依存するのみならず、使用装置並びに、程度は小さいが、採用処方にも依存する。

本発明による赤燐カプセル化用に通したポリマーは90℃以下の融点または軟化点をもつていてはならない。融点または軟化点をもたないポリマー

の中で、劣化温度が150℃以上であるものが好ましくは選ばれ

難燃化されるべき組成物に応じて、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、アクリル酸またはアクリル酸塩から誘導されるポリマー、ポリ四弗化エチレン、シリコン樹脂、ポリイミド-アミド、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、及びポリイミド、のような各種のポリマーが適しているかもしれない。

これらのポリマーは、インターサイエンスパブリッシャーからの「エンサイクロペディア オブ ポリマーサイエンス アンド テクノロジー」、第8巻、717頁以降に記載のような数多くのカプセル化法によつて隣接粒子表面へ沈着できる。これらの方法は本質上は化学的または物理的性質のものである。最も普通の方法の中で、水性相中でのコアセルベーション、あるいは界面コアセルベーション、非溶媒添加による有機相中での沈殿、噴霧乾燥、流動床の使用、界面重合あるいは

は気相中または液相中でのその場重合、真空沈着、電着、並びに相分離法あるいは界面反応法に基づく数多くの他の方法、があげられる。

被覆用ポリマーによつて与えられる保護が満足すべきものであるためには、ポリマー量は好ましくは赤燐に対して重量で5乃至80%の間である。

さらに、金属酸化物または金属塩の添加が赤燐を安定化することが知られており、市販の赤燐は通常はこれらを含んでいる。金属酸化物の添加は、ホスフィンの可能な発生を抑制することを可能とするものであるが、本発明の領域内に入るものである。

最良の結果を与える金属酸化物は銅、亜鉛、銀、鉄、錫、バナジウム、アンチモン、マグネシウムまたはチタンの酸化物であり、好ましくは銅酸化物が用いられる。

金属酸化物使用量はプラスチックの成型条件並びに性質により、使用ポリマー量に応じて変り得る。

通常は、被覆された赤燐に対して重量で100

%までの金属酸化物を用いることができる。

赤燐のカプセル化された粒子を用いると数多くの利点が得られるが、なかでも、ポリマー組成物中への混入前及び混入中の取扱の容易さ、配合物調製中での汚染による厄介さの減少、並びに、とりわけ、200℃をこえる温度で作業するとき特に、使用中のホスフィン発生が無いこと、があげられるかもしれない。

実施例1乃至11に於て、これらは何ら制限することを意図するものではないが、ポリアミド6.6が難燃化されるべきポリマーとして選ばれ、その水分吸収は、セルローズ質物質を除いてはポリマーによつて示される最高値であり、そして、熱の作用下及び赤燐の存在下に於て最も多くのホスフィンを発生するに至るものである。

実施例1

無水トリメリット酸と4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタンとの化学量論的割合の割合によつてつくられたポリアミド-イミドのN-メチルピロリドン(NMP)の中での重量で24%の濃

度の溶液が用いられる。ポリマーは $90\text{ cm}^3/\text{g}$ の換算粘度をもつ（減速度で0.5%のN-メチルピロリドン溶液中）。この溶液 166.7 g を 100 cm^3 のNMPで希釈し、平均粒径 20 乃至 $50\text{ }\mu$ をもつ赤燐粉末 60 g を攪拌しながら添加する。

4ℓの水を 2800 回転/分で回転するタービン（攪拌器）を備えた5ℓ容器の中に入れる。上記で得られた赤燐の分散体を攪拌しながら注入し、混合物は2時間攪拌したままにおく。それを通過し、残留した物質を次に 200 cm^3 のメタノールで洗滌する。その後、 200 cm^3 のエーテルで2回すすぎ、 50°C で乾燥する。 98.4 g のカプセル化赤燐が得られる。

被覆赤燐 30 g と平均分子量 $20,000$ でメタクレゾール中の固有粘度 1.5 のポリ（ヘキサメチレンアジパマイド） 300 g を 20 回転/分で回転するらせん状スクレーパー型攪拌器を備えたかつ熱媒体によつて加熱されたジャケット付き1ℓオートクレープの中に入れる。混合物を1時間後に

285°C の温度に達するように攪拌しながら徐々に加熱する。この温度で1時間保持する。

発生するホスフィンを測定するために、オートクレープを出るガスを2%の濃度の塩化第二水銀水溶液を 750 cm^3 含有する直列の2個の 1000 cm^3 のフラスコの中に捕集し、形成した酸をメチルオレンジの存在で測定する。この測定法はウィルモット氏により"Compte-rendus de l'Académie des Sciences" 185(1927)、206頁に記載されている。

発生ホスフィン量は使用赤燐 1 g あたり 17.5 ppmである。

同一条件下でただし被覆のない赤燐（ 18 g ）で以て実施した空試験では使用赤燐 1 g あたり 33.5 ppmのホスフィンが発生した。

ポリアミド/カプセル化赤燐組成物からとポリアミド単独から、 300 kg/cm^2 の圧力下での冷間センタリングによつて、スラブをつくる。これらのスラブは次の寸法：長さ 100 mm 、幅 6 mm 、厚さ 3 mm ；をもっている

極限酸素指数を測定する（標準規格ASTM D2865によるLOIテストによる）。

次の結果が得られる：

	LOIテスト
ポリアミド 単独	20.8
ポリアミド+赤燐	26

実施例2

平均分子量 $33,000$ でガラス転移点 145°C のビスフェノールAのポリカーボネート 24 g を 150 cm^3 のクロロホルムに溶解する。平均粒径 20 乃至 $30\text{ }\mu$ の赤燐粉末 36 g を攪拌しながら添加する。

この懸濁液を15分間攪拌する。これを実施例1に示す通り5ℓのメタノール中に次に注入する。通過、エーテルによるすすぎ、及び乾燥の後、カプセル化赤燐粉末 59 g が得られる。

その後、実施例1に示す手順に従った。

赤燐 1 g あたり 2.7 ppmのホスフィンが発生した。

LOIテストを実施例1に示す通りに実施する。

次の結果がポリカーボネートで被覆された赤燐を含むポリアミド組成物について得られた：

$25.5 - 26$ 。

実施例3

400 cm^3 のオルソ-ジクロロベンゼンに続いて、 22 g のピロカチコール、 30 cm^3 の濃度30%のホルムアルデヒド水溶液、 1 cm^3 の濃塩酸、並びに平均粒径 20 乃至 $50\text{ }\mu$ の赤燐 42 g を1ℓ反応器の中に入れる。

混合物を攪拌しながら30分にわたつて 70°C へ、そして次に1時間にわたつて 90°C へ加熱する。それを冷却及び通過し、生成物をアセトンで洗滌し、次いでエーテルで洗滌し、乾燥する。

63.5 g のカプセル化赤燐粉末が得られる。

その後、実施例1に示す手順を実施する。

赤燐 1 g あたり 2.3 ppmのホスフィンが発生した。

LOIテストにより次の結果が得られる： $25.5 - 26$ 。

実施例4乃至6

実施例1に示すオートクレープ中での処理を3

種の被膜が剥で以て実施し、だし6gの酸化銅を各試験に於て添加する。

ホスフィンの発生は何ら認められない。

実施例 7

カプロラクタム 50 モル部、セバレン酸とヘキサメチレンジアミンとの縮合生成物 50 モル部、及び、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの縮合生成物 20 モル部、の共縮合によつて得られるポリアミド 20 g を 20 重量部の水と 80 重量部のメタノールから成る混合物 150 cm³ の中に溶解する。このコポリアミドは融点 150 °C で平均分子量は 20,000 である。

平均粒径 20 乃至 30 μ の赤磷粉末 30 g を上記溶液へ攪拌しながら添加する。

この懸濁液をタービン（攪拌器）を備え 5 l のアセトンを含む容器中に注入する。混合物を通過し、生成物を 200 cm³ のエーテルで 2 回すすぎ、次いで 50 °C で乾燥する。4.75 g のカプセル化赤磷が得られる。

その後、実施例 1 に示す通りのオートクレープ中

全操作中、押出器各部に於けるホスフィンの可能な存在を DRAEGER OH 31,101 管によつて試験する。同じようにして、押出されたばかりでまだ熱い紐状物が被膜されるときホスフィンを検出する試みがなされる。

如何なる個所に於てもホスフィンの痕跡を認めない。

実施例 11

ヘキサメチレンテトラミン 5 g を含むフェノールホルムアルデヒドノボラック（ローンブーラン社の商標名レゾフエン P B 5）40 g のアセトン 150 ml 中の溶液を調製する。平均粒径 20 乃至 50 μ の赤磷粉末 60 g を攪拌しながら添加する。この懸濁液を脱気装置とタービン（攪拌器）を備えた、1500 ml の 50 - 80 °C へ加熱された水を含む容器の中に注入する。温度を次に激しく攪拌しながら 30 分間 90 - 100 °C へ上げる。混合物を通過する。8.25 g のカプセル化赤磷が得られる。

50 g のガラス繊維、0.2 g のセプレトール

の工程を 300 g のポリアミドと 28.5 g のカプセル化赤磷で以てする。赤磷 1 g あたり 5.2 時のホスフィンが発生した。LOI テストにより 25.5 の指数が得られる。

実施例 8 乃至 10

長さ 415 mm で直径 15 mm のスクリューをもつ実験室的の単一スクリュー押出器を用いる。この押出器には直径 3 mm の円筒形ダイがとりつけられている。バレル温度は次の通りである：材料入口で 250 °C、中央で 280 °C、並びにダイに於て 270 °C。

組成物 A、B 及び C は、それぞれ、平均分子量 20,000 で固有粘度がメタクレゾール中で 1.3 であるポリ（ヘキサメチレンジアジパミド）100 g あたり 10 g、9.13 g、及び 9.58 g の実施例 1、5、及び 7 によりカプセル化された赤磷と、2 g の酸化銅とを含むが、単純混合により調製される。

これらの組成物を押出器に入れ、紐状物を押出す。

（ポリアルキレングリコールラウレート）、0.75 g の酸化銅粉末、及び 7.5 g のカプセル化赤磷を含むポリ（ヘキサメチレンジアジパミド）66.5 g を回転ドラム中での単純混合によつて調製する（原文のまま——配合する）

良品質の紐状物を実施例 8 に記載の条件下で押出器によつて押出し、ほんの僅かしかホスフィンの発生を検出しなかつた。

実施例 12

次のポリマーを基体とするプラスチック組成物を実施例 11 によりカプセル化された磷を用いて調製する：

- ポリ（テトラメチレングリコールテレフタレート）（3,500 ポイズ）
- ポリプロピレン、 $d = 0.905$ 、融点 165 - 170 °C、メルトインデックス = 6（2.16 kg の下で 250 °C に於て。g/10 分。）
- ポリステレン、 $d = 1.05$ 、ビカー温度 = 96 °C、メルトインデックス = 4 - 4.5（5 kg の下で 200 °C に於て）

各試験に於ては、8.8gのポリマーA、B、またはC、2gの酸化銅、及び10gのカプセル化赤磷、を混合する。

組成物を押出器中に入れて紐状物を押出す。如何なる個所に於てもホスフィンの痕跡も認めなかつた。

極限酸素指数がL O I テストにより行なわれ次の結果が得られる：

	空試験	溝使用
ポリチレフタレート	21	25.5
ポリプロピレン	47	19.5
ポリステレン	20	22

代理人 浅 村 隆
外 3 名

5. 添付書類の目録

- (1) 願 望 書 1 通 出願書類の請求
(2) 明 細 書 1 通 発明事項の記載
(3) 図 面 1 通 必要に応じて提出
(4) 出願書直付金 1 通 出願書直付金

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 フランス国リヨン、タエム、リュ、デュ
ドクトール、エ、ロカール、87、テール
氏 名 ジルベール、ビバーン

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 5 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 隆
居 所 同
氏 名 (6928) 弁 理 士 寺 崎 孝 一
居 所 同
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.